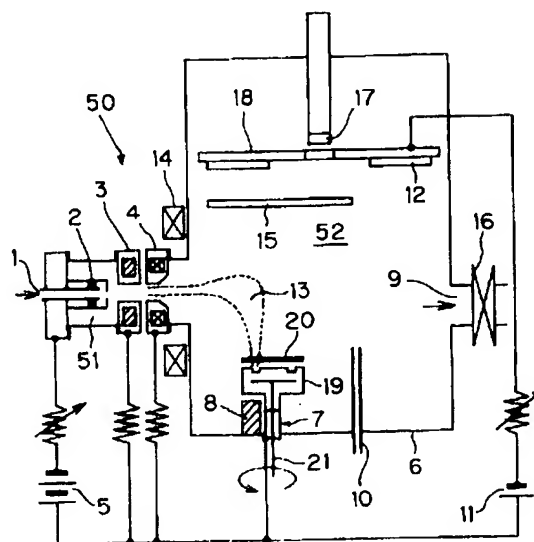


(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

$$z$$

式会社ニコン内



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上にクロム又はクロム化合物の遮光膜を形成するフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法において、所定の圧力に設定された第1の真空中間中でアーク放電によりプラズマを生成し、形成する膜に対応した蒸発物を前記第1の真空中間よりも低い圧力に設定された第2の真空中間に設置し、この第2の真空中間に設置された前記蒸発物に、前記第1の真空中間から第2の真空中間に導入した前記プラズマを照射し、第2の真空中間中で前記ガラス基板の温度を100℃以下にして遮光膜を形成するようにしたことを特徴とするフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法。

【請求項2】 前記第1及び第2の真空中間の排気手段としてターボ分子ポンプ等のオイルフリーのポンプを用いたことを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧力勾配型プラズマ生成手段から発生したプラズマを用いたアーク放電型イオンプレーティングを利用したフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の製造工程においては、フォトレジストを塗布したシリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成するために、所定のパターンを有するフォトマスクが用いられる。このフォトマスクを製作するための基板としてフォトマスクブランクが用いられている。フォトマスクブランクは、石英硝子などの透光性基板上にクロム膜を遮光膜として形成したものである。

【0003】このクロム膜を形成する方法としては、真空蒸着法、イオンビームアシスト法、マグネトロン型スパッタリング法などが知られている。一般に、フォトマスクブランクの遮光膜は、ピンホールがないこと、基板との密着性が良いこと、所定の反射率、光学濃度、膜厚、エッチングレートが得られることなどが要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の方法ではピンホールが多いなど所望の特性のクロム膜を効率良く成膜することができなかった。

【0005】即ち、真空蒸着を用いた場合、適度な光学濃度とエッチングレートを得ることは可能だが、蒸発物質がイオン化することなく基板に堆積するので、膜の密度が低くガラス基板との密着性も悪く、ピンホールが多く発生してしまう。

【0006】イオンビームアシスト法はイオンを基板に照射し、ガラス基板と遮光膜との密着性を向上させ、薄膜の高密度化が期待できる成膜方法ではあるが、薄膜の

密度・密着性ともに不十分であり、やはりピンホールが多く発生していた。

【0007】マグネトロン型スパッタリング法ではピンホールの少ないクロム薄膜を形成することができる。しかし、不均一なスパッタにより不均一な膜厚分布を起こしやすく、更に装置構成上、光学式膜厚計の設置が難しいことから、膜厚を高精度で制御することは難しく適度な光学濃度を再現良く得ることは困難だった。また、量産性の点でも成膜レートが遅いといった問題点があった。

【0008】また、遮光膜としてクロム薄膜を成膜する場合、クロムは昇華性が高く、スパラッシュを発生し易い。ところが、上記従来の薄膜形成方法では、基板を200℃や300℃程度に加熱するため、スパラッシュが付きやすく、更に膜表面に付いたスパラッシュが高温基板の熱により強固に付着し、スパラッシュ部分の膜が成膜後の水洗工程などで大きくとれてピンホールを発生してしまうという問題があった。

【0009】本発明はこのような従来の問題点を解決するもので、ピンホールが少なく所望の特性の遮光膜を効率よく形成できるフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、ガラス基板上にクロム又はクロム化合物の遮光膜を形成するフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法であって、所定の圧力に設定された第1の真空中間中でアーク放電によりプラズマを生成し、形成する膜に対応した蒸発物を前記第1の真空中間よりも低い圧力に設定された第2の真空中間に設置し、この第2の真空中間に設置された前記蒸発物に、前記第1の真空中間から第2の真空中間に導入した前記プラズマを照射し、第2の真空中間中で前記ガラス基板の温度を100℃以下にして遮光膜を形成するようにしたものである。

【0011】所定の圧力に設定された第1の真空中間中でアーク放電によりプラズマを生成し、このプラズマを前記第1の真空中間よりも低い圧力に設定された第2の真空中間に導入する圧力勾配型プラズマ生成手段を用いたアーク放電型イオンプレーティングによってガラス基板上にクロム膜またはクロム化合物膜を製造すると、良好な遮光膜が効率よく形成されることが分かった。

【0012】これは、前記プラズマ生成手段によって前記第2の真空中間に導入したプラズマの密度が高く、しかも第2の真空中間で薄膜を形成する位置（基板を設置する位置）付近の電離度が高いことから、蒸発物質のイオン化の割合が多いためと考えられる。また、前記第2の真空中間内が高真空であるため、形成する遮光膜の膜中への不純物（薄膜構成物質以外の粒子等）の混入が抑制され、遮光膜が所望のバルク密度に近い値を有するためと考えられる。

【0013】また、クロムは昇華しやすくスプラッシュを起こしやすいが、ガラス基板温度を100℃以下と低温に設定したため、基板にスプラッシュ（パーティクル）が付きにくく、しかも基板上の膜表面に付着したパーティクルが焼きつかずピンホール等の欠陥となりにくい。また、基板が低温であり加熱を行わなくてもよいので、ガラス基板表面の温度ムラがほとんどなく、均一の膜質を容易に再現性良く得られる。

【0014】更に、排気系からのオイルバックが遮光膜のピンホール発生の一因であるとの知見が得られた。このため、前記第1及び第2の真空空間の排気手段としてターボ分子ポンプ等のオイルフリーのポンプを用いると、排気系からのオイルが膜中に取り込まれることがなくなり、ガラス基板上の遮光膜のピンホールは著しく減少する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るフォトマスクブランク用遮光膜の製造方法を添付図面にしたがって説明する。図1は、本発明を実施する際に使用した薄膜形成装置（アーク放電型イオンプレーティング装置）の概略構成図である。

【0016】この薄膜形成装置は、蒸発源（蒸発物）を載置する保持部19を有する蒸発源保持手段7、この保持手段7近傍に設置されたプラズマ収束用永久磁石8、ガラス基板12を支持する回転可能な基板ホルダ18、ガラス基板12上に形成された薄膜の膜厚を測定する水晶振動子からなる膜厚モニタ17、蒸発源からの蒸発粒子がガラス基板12に到達するのを防ぐシャッタ15とを備え、これら各構成要素が第2の真空空間52を区画形成するステンレス（SUS304）製の真空容器6内に設置されている。さらに、真空容器6の側壁には、前記蒸発源を加熱する電子を含むプラズマを生成するプラズマ生成手段（電子銃）50が真空容器6に気密に連通させて取り付けられており、この生成手段50と真空容器6との接続部には、プラズマに外部から磁場を与えるための空芯コイル14が設けられている。また、基板ホルダ18およびこれに載置されるガラス基板12の電位が蒸発源保持手段7の電位に対して負の電位となるようにするためのバイアス電源11を備えている。

【0017】蒸発源保持手段7は、図示省略の水冷機構を有すると共に、プラズマ生成手段50の陽極を兼ねている。また、前述のようにバイアス電源11によって基板ホルダ18よりも高電位となるように構成される。この蒸発源保持手段7上部の保持部（るつぼ）19には、複数種類の蒸発物を載置できるように複数の凹部が形成されており、各凹部の蒸発物に選択的にプラズマが照射されるように保持手段7の保持部19を回転させる選択手段21が設けられている。選択手段21は、成膜を行わない保持部19の蒸発物にプラズマが照射されないように、所定位置に切欠きが形成されたカバー等の遮蔽手

段20を有する。

【0018】真空容器6には、容器6内のガスを吸引排気するための排気手段の排気口9が設けられている。排気手段は、この排気口9に接続された排気系に設けられたトラップを備えた油拡散ポンプ及び油回転ポンプ、補助バルブ、粗引きバルブ（いずれも図示省略）およびメインバルブ16等から構成される。また、真空容器6には、容器6内にN₂等の反応ガスを供給する反応ガス供給口10が設けられており、この反応ガス供給口10には、反応ガスを容器6内に導入するための反応ガス供給手段（図示せず）が接続されている。

【0019】図2は、薄膜形成装置の前記プラズマ生成手段50の陰極部側を拡大したもので、プラズマ生成手段50としては、「真空；第25号、第10巻」に記載されているような、複合陰極を用いた圧力勾配型プラズマ生成装置を使用した。

【0020】このプラズマ生成手段50は、一端に配置され主陰極2及び補助陰極23を備える陰極部、石英管22、環状の永久磁石を内蔵した第1の中間電極3、第2の空芯コイルを内蔵した第2の中間電極4（図1参照）、蒸発源保持手段を兼ねる陽極7（図1参照）、および主放電電源5（図1参照）とを有している。第1の中間電極3の永久磁石と第2の中間電極4の第2の空芯コイルには、図示省略の冷却手段（冷却水の水路等）が設けられ、過度の加熱を防止するようになっている。両中間電極3、4はリング状に形成されており、中間電極3、4と石英管22とによって、真空容器6に接続する空間が形成される。この空間のうち、特に陰極部に接する石英管22内の空間をプラズマ生成室（第1の真空空間）51とする。中間電極3、4は第1の真空空間51と第2の真空空間（真空容器6内）52とを連通する連通接続空間を形成する。

【0021】ここで、プラズマ生成手段50による放電過程を説明する。前記陰極部のガス導入口1から放電ガス（キャリアガス）としてArガスを導入し、陰極部の近傍領域（前記第1の真空空間51）のガス圧を1Torr程度に維持する。一方、前記排気手段により、真空容器6内の陽極（蒸発源保持手段）7の近傍領域の圧力が 2×10^{-3} Torr程度となるように設定する。そして、この状態で主放電電源5により前記陰極部と陽極7との間に600V前後の直流電圧を印加する。これにより、まず、補助陰極23の先端にグロー放電（1A以下）を発生させる。このグロー放電（初期放電）によって、補助陰極23の先端がArガスの電離による逆流イオンの衝突によって加熱される。その結果、補助陰極23先端は熱電子を放出するようになり、放電電圧が徐々に低下して放電電流が増加する。補助陰極23の先端が2000℃以上に加熱されると、放電電圧は70V前後、放電電流は30A以上に達することが可能となる。この状態で2～3分すると、補助陰極23先端の放射熱により主陰極2が1700℃程度

に間接的に加熱される。加熱された主陰極2からは大電流の熱電子放出が発生するため、この主陰極2が放電を生じさせる陰極として機能するようになる。この時点で、放電はアーク放電（最大250A程度）となり、補助陰極23の温度は低下する。そのため、この補助陰極23の熱による損傷（消耗）は回避される。

【0022】始めから主陰極2をグロー放電のAr逆流イオンによって直接加熱しない理由は、主陰極2を構成するLaB₆が低密度物質（比重4.6）で、高速逆流イオンによってスパッタリングされてしまう恐れがあるからである。しかし、LaB₆は熱電子放射特性が極めて良く、融点より著しく低い温度でも大電流密度の熱電子放出ができるため、大電流放電でも熱的消耗が小さく、長寿命であるという利点を有する。これに対し補助陰極23を構成するTaは、高密度物質（比重16.7）で前記初期放電によって生じるスパッタリング作用に対する耐久性を有するが、最終的な大電流密度の熱電子放射による温度上昇には極めて弱い。そのため、熱的消耗が激しく、短寿命であるという欠点を有する。そこで、本実施形態で用いたプラズマ生成手段50では、陰極部を、初期放電時のスパッタリング作用に強いTaからなる補助陰極23と、最終の熱電子放射温度に強いLaB₆からなる主陰極2とを組合せた複合型LaB₆陰極とした。

【0023】このような複合型LaB₆陰極は、効率的で簡単な構成の放電用陰極として既に提案（特公平2-50577号公報）されているものであり、イオンの集積効率が良いという利点も有する。

【0024】また、本実施形態のプラズマ生成手段50は、陰極部と陽極7との間に中間電極3、4を配置することでこれら陰極と陽極間の空間を陰極側と陽極側とに分けると共に、陰極側の圧力を陽極側よりも高い圧力に維持した状態でプラズマを生成するように構成されている。そのため、例えば、陰極側の圧力を1Torr程度、陽極側の圧力を 10^{-1} ～ 10^{-4} Torr程度の希望する値に設定してプラズマを生成することが可能である。このような構成のプラズマ生成手段は、圧力勾配型プラズマ生成手段と呼ばれている。この圧力勾配型プラズマ生成手段を用いると、成膜が行われる真空容器6内を高真空（低い圧力）に保ちながら、プラズマ生成のために安定な放電を行なうことができる。また、圧力差により主陰極2に対するイオンの逆流がほとんど無いため、イオンの衝突による陰極の損傷を防止できる。また、陰極からの熱電子放出が低下し難いこと、陰極の寿命が長くなること、大電流放電が可能となること等の利点を有する。さらに、真空容器6内に反応ガスを導入してもこのガスがプラズマ生成室51に入り込む恐れがない。

【0025】（実施形態1）ここで、実施形態1として、上記薄膜形成装置（アーク放電型イオンプレーティング装置）において排気手段にターボ分子ポンプを採用したものをを用いたフォトマスクブランク用遮光膜の製造

（成膜）過程について説明する。まず、ガラス基板12として光学研磨した4インチ四方の石英ガラスを用意し、このガラス基板12を基板ホルダ18に取り付ける。そして、蒸発源保持手段7（プラズマ生成手段50の陽極を兼ねる）の各凹部にクロム（Cr）を載置する。その後、メインバルブ16の開度を調整しながら前記排気手段によって真空容器6内の圧力が 8×10^{-6} Torrになるように設定する。この状態で、主放電電極5により陰極部と陽極（保持手段）7との間に約600Vの直流電圧を印加してプラズマを生成する。この時、前述のようにプラズマ生成手段50においては、プラズマ生成手段50のガス導入口1からの放電ガス（Ar）の導入により、陰極部の近傍領域（前記第1の真空空間51）のガス圧は約1Torr程度に維持される。また、前記排気手段によって真空容器6内の陽極（保持手段）7の近傍領域の圧力が約 2×10^{-3} Torrとなるように設定する。これにより、プラズマ生成手段50の陰極部付近でアーク放電が生じ、前記放電ガスがプラズマ化される。生成されたプラズマは、第1の中間電極3および第2の中間電極4により前記プラズマ生成室51から陽極7側（真空容器6内部側）に引き出される。このプラズマは、中間電極3、4や空芯コイル14によって円柱状に収束され、プラズマ流13として真空容器6内に導かれる。そして、陽極（蒸発源保持手段）7近傍に設置されたプラズマ収束用磁石8の磁場によってプラズマ流13の進路は変えられ、プラズマ中の電子が保持部19の凹部内のクロムに照射される。この時、メインバルブ16の開度を調整して真空容器6の圧力が 8×10^{-4} Torrとなるように前記排気手段を制御しておく。その後、シャッター15を開くと、蒸発した物質（クロム）はプラズマ中を通ることによりイオン化されて、ガラス基板12上に到達する。その結果、このガラス基板12表面には薄膜状のクロム（Cr）が形成される。なお、薄膜の形成中は、膜厚モニタ17によって薄膜の膜厚と成膜レート（蒸発速度）を測定できるので、所定の膜厚となった時点で成膜を止めればよい。この時のガラス基板12（非加熱）の温度は40℃であった。

【0026】（実施形態2）上記薄膜形成装置（アーク放電型イオンプレーティング装置）において排気手段として油拡散ポンプを使用したものをを用いてフォトマスクブランク用遮光膜を製造（成膜）した。成膜条件は実施形態1と同様である。

【0027】（比較例1）スパッタリング装置を使用して、フォトマスクブランク用遮光膜の製造（成膜）をした。

【0028】（比較例2）電子ビーム真空蒸着装置を使用して、フォトマスクブランク用遮光膜の製造（成膜）をした。

【0029】上記実施形態1、2、比較例1、2により成膜されたクロム遮光膜を評価した。その結果及び成膜

条件を表1に示す。

【0030】

【表1】

	実施形態1	実施形態2	比較例1	比較例2
ピンホールの数	40	80	80	1500
基板との密着性	良	良	良	良
基板温度(℃)	40	40	200	300
成膜速度(nm/s)	1	1	0.2	1

表1におけるフォトマスクブランク用遮光膜の評価は次のように行なった。まず、遮光膜のピンホール数は、クロム膜成膜後、超音波洗浄機を通過させ光学顕微鏡にて透過光をφ10mmの範囲で観察し、その個数を数えた。また、ガラス基板との密着性は、クロム膜表面に粘着テープを張り、それを引きはがしたときの膜の剥離状態を目視で観察し、良否を判定した。

【0031】表1に示すように、実施形態1、2とも、ピンホールが少なく密着性も良好な膜が成膜速度1nm/sと効率よく成膜できた。特に、実施形態1では、排気手段としてオイルフリーのターボ分子ポンプを用いたため、ピンホールが40個と非常に少なかった。これに対して、比較例1のスパッタリング装置では、ピンホール数は80個と少ないが、成膜速度が0.2nm/sと遅く量産性に問題があった。また、比較例2の電子ビーム蒸着装置では、ピンホール数が1500個と非常に多かった。なお、引っかきによる密着性の試験では、イオンプレーティングによる本実施形態1、2の遮光膜の方が比較例1、2の遮光膜よりも優れていた。また、ガラス基板の温度を本発明と同様に100℃以下の低温にして、スパッタリング及び電子ビーム蒸着を行ったが、電子ビーム蒸着では膜が密着せず、また、スパッタリングでは電子ビーム蒸着よりいいものの、本実施形態の膜に比べてかなり密着性が劣っていた。

【0032】なお、上記実施形態1においては、排気手段にターボ分子ポンプを用いたが、他のオイルフリーのポンプ、例えばクライオポンプ、イオンポンプ等を使用するようにしてもよい。また、単層のクロム膜の遮光膜ではなく、クロム膜とクロム化合物膜(酸化クロム膜、窒化クロム膜、フッ化クロム膜など)とを積層して遮光膜を形成する場合などには、成膜中に、反応ガス供給口10からO₂、N₂、SF₆などの反応ガスを真空容器6内に供給する。また、上記実施形態では、膜厚の計測を水晶式の膜厚モニターで行ったが、光学式膜厚計を用いるようにしてもよい。光学式膜厚計では、膜の光学濃度を適正に測定できる。また、ガラス基板温度を100℃以

下の所定温度に温度制御手段で一定に制御するようにしてもよい。こうすれば、より膜質の均一化が図れる。

【0033】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明では、所定の圧力に設定された第1の真空空間中でアーク放電によりプラズマを生成し、このプラズマを第1の真空空間よりも低い圧力に設定された第2の真空空間に導入する圧力勾配型プラズマ生成手段を用いたアーク放電型イオンプレーティングによってガラス基板上にクロム膜またはクロム化合物膜を製造(成膜)している。このため、プラズマ生成手段によって第2の真空空間中に導入したプラズマの密度が高く、しかも第2の真空空間内で薄膜を形成する位置(基板を設置する位置)付近の電離度が高いことから、蒸発物質のイオン化の割合が多くなり、緻密で機械的強度が強く、しかもガラス基板との密着性に優れた遮光膜を形成できる。また、第2の真空空間内が高真空であるため、形成する遮光膜の膜中への不純物(薄膜構成物質以外の粒子等)の混入が抑制され、遮光膜が所望のバルク密度に近い高密度の均質な遮光膜が得られる。

【0034】また、クロムは昇華しやすくスプラッシュを起こしやすいが、ガラス基板温度を100℃以下と低温に設定したため、基板にスプラッシュ(パーティクル)が付きにくく、しかも基板上の膜表面に付着したスプラッシュが焼きつかず、水洗工程などで除去できるなど、ピンホール等の欠陥となりにくい。また、基板を低温にでき加熱を行わなくても良質な薄膜が得られるので、加熱によるガラス基板表面の温度ムラを回避でき、均一な膜質の遮光膜を容易に再現性良く成膜することができる。

【0035】更に、前記第1及び第2の真空空間の排気手段としてターボ分子ポンプ等のオイルフリーのポンプを用いれば、排気系からのオイルバックによりオイルが膜中に取り込まれることがなくなり、ガラス基板上の遮光膜のピンホールを著しく減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

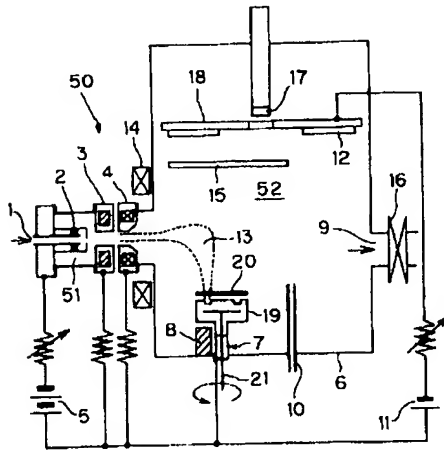
【図1】本発明を実施する際に使用した薄膜形成装置（アーク放電型イオンプレーティング装置）の概略構成図である。

【図2】図1のプラズマ生成手段の一部を拡大した縦断面図である。

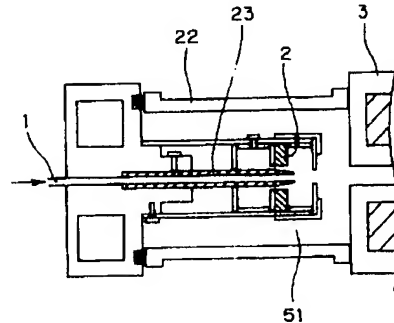
【符号の説明】

- | | |
|----------------|---------------------|
| 1 ガス導入口 | 11 バイアス電源 |
| 2 主陰極 | 12 ガラス基板 |
| 3 第1の中間電極 | 14 空芯コイル |
| 4 第2の中間電極 | 15 シャッタ |
| 5 主放電電極 | 16 メインバルブ |
| 6 真空容器 | 17 膜厚モニタ |
| 7 蒸発源保持手段（兼陽極） | 18 基板ホルダ |
| 8 プラズマ収束用永久磁石 | 19 保持部 |
| 9 排気口 | 20 遮蔽手段 |
| 10 反応ガス供給口 | 21 選択手段 |
| | 22 石英管 |
| | 23 補助陰極 |
| | 50 プラズマ生成手段（電子銃） |
| | 51 プラズマ生成室（第1の真空空間） |
| | 52 第2の真空空間 |

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241833

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C23C 14/32

(21)Application number : 08-049761

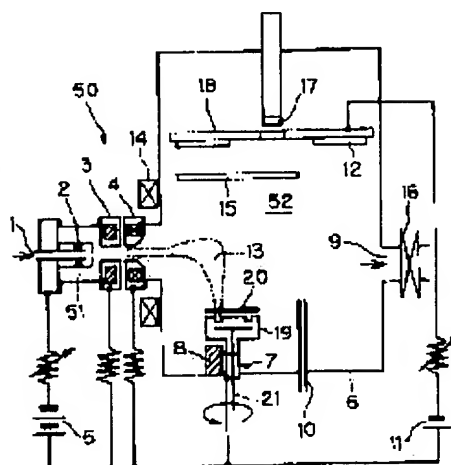
(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : OOYAMAGUCHI MAKIKO
SASAGAWA KOICHI**(54) PRODUCTION OF LIGHT SHIELDING FILM FOR PHOTOMASK BLANK****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing light shielding films for a photomask blank capable of efficiently forming the light shielding films having decreased pinholes and desired characteristics.

SOLUTION: Chromium is placed on a holding section 19 in the second vacuum space 52 of a vacuum vessel 6. The Ar of a discharge gas introduced in a plasma forming chamber (first vacuum space) 51 by a plasma forming means (electron gun) 50 is converted to plasma by an arc discharge to form the plasma. This plasma is introduced as plasma flow 13 into the second vacuum space 52 of the pressure lower than the pressure of the first vacuum space 51 and the chromium of the holding section 19 is irradiated with the electrons in the plasma. The evaporated chromium passes the inside of the plasma in the second vacuum space 52, by which the chromium is ionized. The ions arrive at the surface of a glass substrate 12 kept at a low temp. below 100° C without heating, thereby forming the chromium films thereon.



*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of a light-shielding film for photo mask blanks which forms a light-shielding film of chromium or a chromium compound on a glass substrate, Arc discharge generates plasma all over the 1st vacuum space set as a predetermined pressure, An emission corresponding to a film to form is installed in the 2nd vacuum space set as a pressure lower than said 1st vacuum space, Said emission installed all over this 2nd vacuum space is irradiated with said plasma introduced into the 2nd vacuum space from said 1st vacuum space, A manufacturing method of a light-shielding film for photo mask blanks temperature of said glass substrate being 100 ** or less all over the 2nd vacuum space, and forming a light-shielding film.

[Claim 2]A manufacturing method of the light-shielding film for photo mask blanks according to claim 1 using oil free pumps, such as a turbo-molecular pump, as an exhaust means of said 1st and 2nd vacuum space.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the light-shielding film for photo mask blanks using the arc discharge type ion plating using the plasma generated from the pressure-gradient type plasma production means.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the manufacturing process of an integrated circuit, in order to form a predetermined pattern in semiconductor substrates, such as a silicon wafer which applied photoresist, the photo mask which has a predetermined pattern is used. The photo mask blank is used as a substrate for manufacturing this photo mask. A photo mask blank forms a chromium film as a light-shielding film on translucency boards, such as silica glass.

[0003]As a method of forming this chromium film, a vacuum deposition method, ion beam assist method, magnetron type sputtering process, etc. are known. Generally, it is required that that the light-shielding film of a photo mask blank does not have a pinhole, that adhesion with a substrate is good, predetermined reflectance, optical density, thickness, and an etching rate should be obtained etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, by the above-mentioned conventional method, the chromium film of the characteristic of a request -- there are many pinholes -- was not able to be formed efficiently.

[0005]That is, when vacuum deposition is used, it is possible to obtain moderate optical density and etching rate, but since it deposits on a substrate, without the quality of an emission ionizing, adhesion with a glass substrate will also have the low bad density of a film, and many pinholes will occur.

[0006]Although it was a method for film deposition which ion beam assist method irradiates

[method for film deposition] a substrate with ion, raises the adhesion of a glass substrate and a light-shielding film, and can expect the densification of a thin film, the density and the adhesion of a thin film are insufficient, and the pinhole had generated it mostly too.

[0007]In magnetron type sputtering process, a chrome thin film with few pinholes can be formed. However, it was difficult to obtain difficult moderate optical density with sufficient reappearance to be easy to cause uneven thickness distribution by uneven weld slag, and also to control thickness by high degree of accuracy on an equipment configuration, since installation of an optical thickness gage is difficult. There was a problem that a membrane formation rate was late also in respect of mass production nature.

[0008]When forming a chrome thin film as a light-shielding film, sublimability of chromium is high and it tends to generate a splash. However, in order to heat a substrate at 200 ** or about 300 ** in the above-mentioned conventional method for forming thin film, The splash which the splash was attached easily and also was attached to the membrane surface adhered firmly with the heat of the elevated-temperature board, and there was a problem of being able to take greatly by the washing process after the film of a splash portion forming membranes, etc., and generating a pinhole.

[0009]This invention solves such a conventional problem and a pinhole aims at providing the manufacturing method of the light-shielding film for photo mask blanks which can form the light-shielding film of the desired characteristic efficiently few.

[0010]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, this invention is a manufacturing method of a light-shielding film for photo mask blanks which forms a light-shielding film of chromium or a chromium compound on a glass substrate, Arc discharge generates plasma all over the 1st vacuum space set as a predetermined pressure, An emission corresponding to a film to form is installed in the 2nd vacuum space set as a pressure lower than said 1st vacuum space, It shall irradiate with said plasma introduced into the 2nd vacuum space from said 1st vacuum space, temperature of said glass substrate shall be 100 ** or less all over the 2nd vacuum space, and a light-shielding film is formed in said emission installed all over this 2nd vacuum space.

[0011]Arc discharge generates plasma all over the 1st vacuum space set as a predetermined pressure, If a chromium film or a chromium compound film is manufactured on a glass substrate by arc discharge type ion plating using a pressure-gradient type plasma production means to introduce this plasma into the 2nd vacuum space set as a pressure lower than said 1st vacuum space, It turned out that a good light-shielding film is formed efficiently.

[0012]This has high density of plasma introduced all over said 2nd vacuum space by said plasma production means, and since the degree of electrolytic dissociation near [which moreover forms a thin film in the 2nd vacuum space] a position (position which installs a

substrate) is high, it is considered because there are many rates of ionization of quality of an emission. Since inside of said 2nd vacuum space is a high vacuum, mixing of impurities (particles other than thin film structure material, etc.) to inside of a film of a light-shielding film to form is controlled, and it thinks because it has a value with a light-shielding film near desired bulk density.

[0013]Although chromium tends to start a splash that it is easy to sublime, since it set glass substrate temperature as 100 °C or less and low temperature, a splash (particle) is not easily attached to a substrate, particle which moreover adhered to a membrane surface on a substrate is not printed, and it cannot serve as a defect of a pinhole etc. easily. Since it is not necessary to heat by a substrate being low temperature, there is almost no temperature unevenness on the surface of a glass substrate, and uniform membraneous quality can be easily obtained with sufficient reproducibility.

[0014]Knowledge that an oil bag from an exhaust system was a cause of pinhole generating of a light-shielding film was acquired. For this reason, if oil free pumps, such as a turbo-molecular pump, are used as an exhaust means of said 1st and 2nd vacuum space, it will be lost that oil from an exhaust system is incorporated into a film, and pinholes of a light-shielding film on a glass substrate will decrease in number remarkably.

[0015]

[Embodiment of the Invention]Below, the manufacturing method of the light-shielding film for photo mask blanks concerning this invention is explained according to an accompanying drawing. Drawing 1 is an outline lineblock diagram of the system for thin film deposition (arc discharge type ion plating system) used when carrying out this invention.

[0016]This system for thin film deposition, An evaporation source (emission). The attaching part 19 to lay. The pivotable substrate holder 18 which supports the evaporation source holding mechanism 7 which it has, the permanent magnet 8 for plasma convergence installed in this about seven holding mechanism, and the glass substrate 12, the thickness monitor 17 which consists of a crystal oscillator which measures the thickness of the thin film formed on the glass substrate 12, It has the shutter 15 which prevents the evaporation particles from an evaporation source reaching the glass substrate 12, and is installed in the vacuum housing 6 made from the stainless steel (SUS304) in which these each component carries out section forming of the 2nd vacuum space 52. A plasma production means (electron gun) 50 to generate the plasma which contains in the side attachment wall of the vacuum housing 6 the electron which heats said evaporation source makes the vacuum housing 6 airtightly open for free passage, and is attached, The air-core coil 14 for giving a magnetic field from the exterior to plasma is prepared for the terminal area of this creating means 50 and vacuum housing 6. It has the bias power supply 11 for making it the potential of the glass substrate 12 laid in the substrate holder 18 and this turn into electronegative potential to the potential of the

evaporation source holding mechanism 7.

[0017]The evaporation source holding mechanism 7 has a water cooling system of a graphic display abbreviation, and it serves as the anode of the plasma production means 50. It is constituted so that it may become high potential rather than the substrate holder 18 by the bias power supply 11 as mentioned above. Two or more crevices are formed in the attaching part (crucible) 19 of this evaporation source holding mechanism 7 upper part so that two or more kinds of emissions can be laid, and the selecting means 21 which rotates the attaching part 19 of the holding mechanism 7 so that plasma may be selectively irradiated by the emission of each crevice is established. The selecting means 21 has the shield means 20 of covering etc. in which the notch was formed in the prescribed position so that plasma may not be irradiated by the emission of the attaching part 19 which does not form membranes.

[0018]The exhaust port 9 of the exhaust means for carrying out the suction exhaust air of the gas in the container 6 is established in the vacuum housing 6. An exhaust means comprises oil diffusion pump and oil sealed rotary pump, auxiliary valve, rough length valve (all are graphic display abbreviations), and main-valve 16 grade provided with the trap provided in the exhaust system connected to this exhaust port 9. The reaction gas supplying ports 10 which supply reactant gas, such as N_2 , are formed in the container 6, and the reactant gas feeding means (not shown) for introducing reactant gas in the container 6 is connected to the vacuum housing 6 in these reaction gas supplying ports 10.

[0019]drawing 2 is what expanded the cathode part side of said plasma production means 50 of a system for thin film deposition -- as the plasma production means 50 -- "-- vacuum; -- the pressure-gradient type plasma production device using composite cathode which is indicated to No. 25 and 10th volume" was used.

[0020]The cathode part which this plasma production means 50 is arranged at an end, and is provided with the main negative electrode 2 and the auxiliary cathode 23, It has the quartz tube 22, the 1st bipolar electrode 3 having an annular permanent magnet, the 2nd bipolar electrode 4 (refer to drawing 1) having the 2nd air-core coil, the anode 7 (refer to drawing 1) that serves both as evaporation source holding mechanism, and the main stroke power supply 5 (refer to drawing 1). In the permanent magnet of the 1st bipolar electrode 3, and the 2nd air-core coil of the 2nd bipolar electrode 4, the cooling methods (waterway of cooling water, etc.) of a graphic display abbreviation are provided, and excessive heating is prevented to them. Both the bipolar electrodes 3 and 4 are formed in ring shape, and the space connected to the vacuum housing 6 with the bipolar electrodes 3 and 4 and the quartz tube 22 is formed. Let space in the quartz tube 22 which touches especially a cathode part among this space be the plasma production room (the 1st vacuum space) 51. The bipolar electrodes 3 and 4 form the free passage connecting space which opens the 1st vacuum space 51 and 2nd vacuum space (inside of the vacuum housing 6) 52 for free passage.

[0021]Here, the discharge process by the plasma production means 50 is explained. Ar gas is introduced as discharge gas (carrier gas) from the gas inlet 1 of said cathode part, and the gas pressure of the neighborhood field (said 1st vacuum space 51) of a cathode part is maintained to about 1 Torr. On the other hand, by said exhaust means, it sets up so that the pressure of the neighborhood field of the anode (evaporation source holding mechanism) 7 in the vacuum housing 6 may serve as a 2×10^{-3} Torr grade. And the direct current voltage before and behind 600V is impressed between said cathode part and the anode 7 according to the main stroke power supply 5 in this state. Thereby, glow discharge (below 1A) is first generated at the tip of the auxiliary cathode 23. The tip of the auxiliary cathode 23 is heated by the collision of the back run ion by ionization of Ar gas by this glow discharge (initial discharge). As a result, it comes to emit a thermal electron, discharge voltage falls gradually, and discharge current increases auxiliary cathode 23 tip. If the tip of the auxiliary cathode 23 is heated by not less than 2000 **, it will enable discharge current for discharge voltage to arrive at 70V order, and to reach more than 30A. If it carries out in this state for 2 to 3 minutes, the main negative electrode 2 will be indirectly heated by about 1700 ** with the radiant heat at auxiliary cathode 23 tip. From the heated main negative electrode 2, since the thermoelectronic emission of a high current occurs, this main negative electrode 2 comes to function as the negative pole which produces discharge. At this time, discharge turns into arc discharge (about [A maximum of 250] A), and the temperature of the auxiliary cathode 23 falls. Therefore, the damage (consumption) by the heat of this auxiliary cathode 23 is avoided.

[0022]LaB₆ which constitutes the main negative electrode 2 is a low density substance (specific gravity 4.6), and the reason for not carrying out direct heating of the main negative electrode 2 with Ar back run ion of glow discharge from the start is that there is a possibility that sputtering may be carried out with high-speed back run ion. However, LaB₆ has the very good thermal-electron-emission characteristic, and since thermoelectronic emission of a low temperature more remarkable than the melting point or large current density can be performed, the large current discharging of thermal consumption is also small, and it has the advantage of being long lasting. On the other hand, although Ta which constitutes the auxiliary cathode 23 has the endurance to the sputtering action produced by said initial discharge with a high density material (specific gravity 16.7), it is very weak to the rise in heat by the thermal electron emission of final large current density. Therefore, it has the fault that thermal consumption is intense and a short life. So, in the plasma production means 50 used by this embodiment, it was considered as the compound-die LaB₆ negative pole which combined the auxiliary cathode 23 which consists a cathode part of Ta strong against the sputtering action at the time of initial discharge, and the main negative electrode 2 which consists of LaB₆ strong against the last thermal-electron-emission temperature.

[0023]It is already proposed as the negative pole for discharge of composition efficient [such the compound-die LaB_6 negative pole] and easy (JP,2-50577,B), and also has the advantage that the accumulation efficiency of ion is good.

[0024]The space between these negative poles and the anode is divided into the negative pole and anode side by arranging the bipolar electrodes 3 and 4 between a cathode part and the anode 7, and the plasma production means 50 of this embodiment is constituted so that plasma may be generated, where the pressure by the side of the negative pole is maintained to a pressure higher than the anode side. Therefore, it is possible to, set the pressure by the side of the negative pole as the value 10^{-1} - a 10^{-4} Torr grade expect the pressure by the side of about 1 Torr and the anode for example, and to generate plasma. Such a plasma production means of composition is called the pressure-gradient type plasma production means. If this pressure-gradient type plasma production means is used, discharge stable for plasma production can be performed maintaining at a high vacuum (low pressure) the inside of the vacuum housing 6 in which membrane formation is performed. Since there is almost no back run of ion to the main negative electrode 2 by a pressure differential, damage to the negative pole by the collision of ion can be prevented. It has advantages, like that thermoelectronic emission from the negative pole cannot fall easily, that the life of the negative pole becomes long, and large current discharging becomes possible. Even if it introduces reactant gas in the vacuum housing 6, there is no possibility that this gas may enter the plasma production room 51.

[0025](Embodiment 1) Here, the manufacture (membrane formation) process of the light-shielding film for photo mask blanks using what adopted the turbo-molecular pump as the exhaust means as Embodiment 1 in the above-mentioned system for thin film deposition (arc discharge type ion plating system) is explained. First, the silica glass of 4 inch around which carried out optical polish as the glass substrate 12 is prepared, and this glass substrate 12 is attached to the substrate holder 18. And chromium (Cr) is laid in each crevice of the evaporation source holding mechanism 7 (it serves as the anode of the plasma production means 50). Then, adjusting the opening of the main valve 16, it sets up so that the pressure in the vacuum housing 6 may be set to 8×10^{-6} Torr by said exhaust means. In this state, the direct current voltage of about 600 v is impressed between a cathode part and the anode (holding mechanism) 7 with the main discharge electrode 5, and plasma is generated. At this time, the gas pressure of the neighborhood field (said 1st vacuum space 51) of a cathode part is maintained by about 1 Torr in the plasma production means 50 by introducing the discharge gas (Ar) from the gas inlet 1 of the plasma production means 50 as mentioned above. It sets up so that the pressure of the neighborhood field of the anode (holding mechanism) 7 in the vacuum housing 6 may serve as abbreviation 2×10^{-3} Torr by said exhaust means. Thereby,

arc discharge arises near the cathode part of the plasma production means 50, and said discharge gas is plasma-ized. The generated plasma is drawn out by the 1st bipolar electrode 3 and 2nd bipolar electrode 4 from said plasma production room 51 at the anode 7 side (inside side of vacuum housing 6). With the bipolar electrodes 3 and 4 or the air-core coil 14, it converges cylindrical and this plasma is drawn in the vacuum housing 6 as the plasma flow 13. And the course of the plasma flow 13 is changed by the magnetic field of the magnet 8 for plasma convergence installed in the about seven anode (evaporation source holding mechanism), and the electron in plasma is irradiated with it at chromium in the crevice of the attaching part 19. At this time, said exhaust means is controlled so that the opening of the main valve 16 is adjusted and the pressure of the vacuum housing 6 serves as 8×10^{-4} Torr. Then, if the shutter 15 is opened, the substance (chromium) which evaporated will be ionized by passing along the inside of plasma, and will reach on the glass substrate 12. As a result, filmy chromium (Cr) is formed in this glass substrate 12 surface. What is necessary is just to stop membrane formation, when it becomes predetermined thickness since the thickness and the membrane formation rate (vapor rate) of a thin film can be measured by the thickness monitor 17 during formation of a thin film. The temperature of the glass substrate 12 (un-heating) at this time was 40 °C.

[0026](Embodiment 2) The light-shielding film for photo mask blanks was manufactured using what uses an oil diffusion pump as an exhaust means in the above-mentioned system for thin film deposition (arc discharge type ion plating system) (membrane formation). The film formation condition is the same as that of Embodiment 1.

[0027](Comparative example 1) The sputtering system was used and the light-shielding film for photo mask blanks was manufactured (membrane formation).

[0028](Comparative example 2) The electron beam vacuum evaporator was used and the light-shielding film for photo mask blanks was manufactured (membrane formation).

[0029]The chromium light-shielding film formed by the above-mentioned Embodiments 1 and 2 and the comparative examples 1 and 2 was evaluated. The result and film formation condition are shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

	実施形態 1	実施形態 2	比較例 1	比較例 2
ピンホールの数	40	80	80	1500
基板との密着性	良	良	良	良
基板温度 (°C)	40	40	200	300
成膜速度 (nm/s)	1	1	0.2	1

Evaluation of the light-shielding film for photo mask blanks in Table 1 was performed as follows. First, after chromium film membrane formation, the number of the pinholes of a light-shielding film passed the ultrasonic washing machine, observed the transmitted light in phi10mm with the optical microscope, and counted the number. The adhesion with a glass substrate stretched adhesive tape on the chromium film surface, observed the desquamative state of the film when it is torn off visually, and judged the quality.

[0031]As shown in Table 1, the film which has few pinholes and in which the adhesion of pinholes is also good has formed Embodiments 1 and 2 efficiently with membrane formation speed 1 nm/s. Since the oil free turbo-molecular pump was especially used as an exhaust means by Embodiment 1, it was dramatically as small as 40 pinholes. On the other hand, in the sputtering system of the comparative example 1, although there were few pinholes as 80 pieces, membrane formation speed is as slow as 0.2 nm/s, and there was a problem in mass production nature. In the electron-beam-evaporation device of the comparative example 2, it was dramatically as large as the 1500 number of pinholes. The light-shielding film of these Embodiments 1 and 2 by ion plating excelled the light-shielding film of the comparative examples 1 and 2 in the examination of the adhesion by a scratch. Although temperature of the glass substrate was made into low temperature 100 °C or less like this invention and sputtering and electron beam evaporation were performed, a film did not stick, and although it was better than electron beam evaporation, compared with the film of this embodiment, adhesion was considerably inferior [by sputtering] in electron beam evaporation.

[0032]Although the turbo-molecular pump was used for the exhaust means, it may be made to use other oil free pumps, for example, a cryopump, an ion pump, etc. in the above-mentioned Embodiment 1. In laminating not a light-shielding film but the chromium film and the chromium compound films of a chromium film of a monolayer (a chromium oxide film, a nitriding chromium film, a chromic fluoride film, etc.) and forming a light-shielding film, During membrane formation, reactant gas, such as O₂, N₂, and SF₆, is supplied in the vacuum housing 6 from the reaction gas supplying ports 10. Although thickness was measured by the

thickness monitor of the crystal type, it may be made to use an optical thickness gage in the above-mentioned embodiment. In an optical thickness gage, membranous optical density can be measured properly. It may be made to control glass substrate temperature by a temperature control means uniformly in prescribed temperature of 100 ° or less. If it carries out like this, equalization of membraneous quality can be attained more.

[0033]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, arc discharge generates plasma all over the 1st vacuum space set as the predetermined pressure, The chromium film or the chromium compound film is manufactured on the glass substrate by the arc discharge type ion plating using a pressure-gradient type plasma production means to introduce this plasma into the 2nd vacuum space set as the pressure lower than the 1st vacuum space (membrane formation). For this reason, the density of the plasma introduced all over the 2nd vacuum space by the plasma production means is high, And since the degree of electrolytic dissociation near [which forms a thin film in the 2nd vacuum space] a position (position which installs a substrate) is high, the rate of ionization of the quality of an emission increases, it is precise, a mechanical strength is strong, and the light-shielding film which was moreover excellent in adhesion with a glass substrate can be formed. Since the inside of the 2nd vacuum space is a high vacuum, mixing of the impurities (particles other than thin film structure material, etc.) to the inside of the film of the light-shielding film to form is controlled, and a high-density homogeneous light-shielding film with the light-shielding film near desired bulk density is obtained.

[0034]Although it was easy to start a splash that it is easy to sublime chromium, since glass substrate temperature was set as 100 ° or less and low temperature, A splash (particle) is not easily attached to a substrate, the splash which moreover adhered to the membrane surface on a substrate is not printed, and it cannot become a defect of a pinhole etc. easily that it is removable by a washing process etc. Since a good thin film is obtained even if it does not heat by making a substrate into low temperature, the temperature unevenness on the surface of a glass substrate by heating can be avoided, and the light-shielding film of uniform membranous quality can be easily formed with sufficient reproducibility.

[0035]If oil free pumps, such as a turbo-molecular pump, are used as an exhaust means of said 1st and 2nd vacuum space, it can be lost that oil is incorporated into a film by the oil bag from an exhaust system, and the pinhole of the light-shielding film on a glass substrate can be decreased remarkably.

[Translation done.]

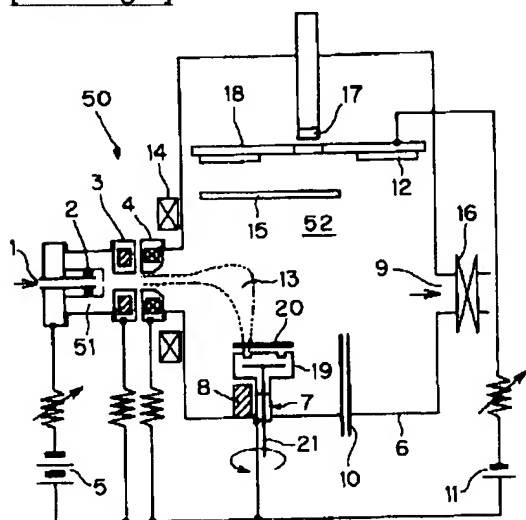
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

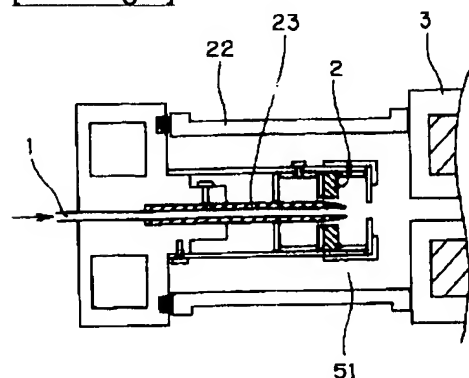
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]